# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-074048

(43) Date of publication of application: 04.04.1987

(51)Int.CI.

C22C 38/00 C21D 6/00 C22C 38/00 H01F 1/08

(21)Application number: 60-216047 (71)Applicant: SUMITOMO SPECIAL

**METALS CO LTD** 

(22)Date of filing:

27.09.1985

(72)Inventor: HIROZAWA SATORU

**FUJIMURA SETSUO** SAGAWA MASATO YAMAMOTO HITOSHI MATSUURA YUTAKA

## (54) PERMANENT MAGNET MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a high-efficiency permanent magnet material in which deterioration in magnetic properties is prevented, by applying grinding work to a sintered magnet body composed mainly of rare earth elements, B and Fe, by allowing a thin-film layer of rare earth elements to adhere to the above and then by-subjecting the-coated material to heat treatment.

CONSTITUTION: The sintered magnet body composed mainly of, by atom, 12W20% R (one or more elements among Nd, Pr, Dy, Ho and Tb or further one or more elements among La, Ce, Sm, Gd, Er, Du, Tm, Yb, Lu and Y), 4W20% B and 65W81% Fe and having a main phase consisting of tetragonal crystal is formed. This magnet body is cut-off and subjected to grinding work and then the thin-film layer of R' (one or more elements among Nd, Pr, Dy, Ho and Tb) is allowed to adhere to the surface to be ground by a sputtering method, etc. Subsequently, heat treatment is applied to the above material in vacuum or in an inert atmosphere at 400W900° C for 5minW3hr, by which a layer deteriorated by working is formed into a reformed layer. In this way, high-efficiency permanent magnet material of ≤ about 1.0mm thick can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] [Date of sending the examiner's decision of rejection] [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-074048

(43) Date of publication of application: 04.04.1987

(51)Int.CI.

C22C 38/00 C21D 6/00 C22C 38/00 H01F 1/08

(21)Application number : 60-216047

(71)Applicant: SUMITOMO SPECIAL

METALS CO LTD

(22)Date of filing:

27.09.1985

(72)Inventor: HIROZAWA SATORU

FUJIMURA SETSUO SAGAWA MASATO YAMAMOTO HITOSHI MATSUURA YUTAKA

## (54) PERMANENT MAGNET MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a high-efficiency permanent magnet material in which deterioration in magnetic properties is prevented, by applying grinding work to a sintered magnet body composed mainly of rare earth elements, B and Fe, by allowing a thin-film layer of rare earth elements to adhere to the above and then by subjecting the coated material to heat treatment.

CONSTITUTION: The sintered magnet body composed mainly of, by atom, 12W20% R (one or more elements among Nd, Pr, Dy, Ho and Tb or further one or more elements among La, Ce, Sm, Gd, Er, Du, Tm, Yb, Lu and Y), 4W20% B and 65W81% Fe and having a main phase consisting of tetragonal crystal is formed. This magnet body is cut off and subjected to grinding work and then the thin-film layer of R' (one or more elements among Nd, Pr, Dy, Ho and Tb) is allowed to adhere to the surface to be ground by a sputtering method, etc. Subsequently, heat treatment is applied to the above material in vacuum or in an inert atmosphere at 400W900° C for 5minW3hr, by which a layer deteriorated by working is formed into a reformed layer. In this way, high-efficiency permanent magnet material of ≤ about 1.0mm thick can be obtained.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

⑲日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

## 四公開特許公報(A)

昭62-74048

CC	22	Ď	38/00 6/00 38/00		織別記号 303 304	庁内整理番号 D − 7147−4K B − 7730−4K 7147−4K※審査請求	●公開 未請求	昭和62年(1987)4月4日 発明の数 2 (全7頁)
9発9	月の	名符	水	久磁石	材料及びその	製造方法		
					<ul><li>②特</li><li>類</li><li>母出</li><li>類</li></ul>	昭60-216047 昭60(1985) 9月27日		
· 伊発	眀	者	広	沢	世	大阪府三島郡島本町江川 社山崎製作所内	12 – 15 –	-17 住友特殊金属株式会
⑦発	明	者	摩	村	節夫	大阪府三島郡島本町江川 社山崎製作所内	12 – 15 –	17 住友特殊金属株式会
砂発	眀	者	佐	Ш	真 人	大阪府三島郡島本町江川	12-15-	17 住友特殊金属株式会

社山崎製作所内 20発明者 山本 日登志 大阪府三島郡島太田

後 明 者 山 本 日 登 志 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会 社山崎製作所内

②出 頤 人 住友特殊金属株式会社③代 理 人 弁理士 押田 良久 最終頁に続く 大阪市東区北浜5丁目22番地

#### 明相自

## 1. 発明の名称

永久磁石材料及びその製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

1 R (RはNa, Pr. Dr. Ho, Tbのうち少なく とも1種あるいはさらに、La, Ca, Sm.; Ca, Er. EU, Tm. Yb, Lu, Yのうち少なくとも1種からな る) 12%~20原子%、

B 4原子%~20原子%、

F 8 65原子%~81原子%を主成分とし、主相が正 方島相からなる娩結艇石体の被研削加工面に、

R 一 海膜圏(R 「はNa、Pr. Dv. Ha、Taのうち少なくとも 1 種)を被替して、 抜被研削加工面に改質圏を有することを特徴とする永久経石材料。

2 R (RはNJ, P., D., Ho, Tbのうち少なく とも1種あるいはさらに、La. Co. So. Co. Er. Eu. To. Yb. Lu. Yのうち少なくとも1種からな る) 12%~20原子%、

B 4原子%~20原子%、

Fe 65原子%~81原子%を主成分とし、主相が正

方品相からなる焼結磁石体を研削加工後、該被研削加工面に、R、薄膜器(R、はNa, P, D, Ha, Tb のうち少なくとも1種)を被替し、さらに真空あるいは不活性雰囲気中で、400 で~900 で、5 分~3 時間の熱処理を施して、該被研削加工面の加工変質圏を改質圏となしたことを特徴とする永久磁石材料の製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

### 利用產業分野

この発明は、焼結永久磁石表面の研削加工等に 伴なう磁石特性の劣化を防止したFe-B-R系永 久磁石に係り、特に、厚みが 1.0m以下の高性能 永久磁石材料及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

現在の代表的な永久駐石材料は、アルニコ、ハードフェライトおよび希土類コパルト駐石である。この希土類コパルト磁石は、磁気特性が格段にすぐれているため、多種用途に利用されているが、主成分のSa. G は共に資源的に不足し、かつ高価であり、今後長期間にわたって、安定して多里に

#### 特開昭62-74048 (2)

供給されることは困難である。

そのため、磁気特性がすぐれ、かつ安価で、さらに資源的に豊富で、今後の安定供給が可能な相 成元素からなる永久磁石材料が切望されてきた。

本出頭人は先に、高価なSmやCoを含有しない新しい高性能永久磁石としてFi-B-R系(RはYを含む希土類元素のうち少なくとも 1種)永久磁石を提案した(特別昭59-46008号、特別昭59-64733号、特別昭59-89401号、特別昭59-132104号)。この永久磁石は、RとしてMaやPを中心とする質認的に豊富な経希土類を用い、Fiを主成分として20MGOo以上の極めて高いエネルギー積を示す、すぐれた永久磁石である。

政近、磁気回路の高性能化。小形化に伴ない、 Fo-B-R系永久磁石材料が益々注目され、さら に、厚みが 1.0㎜以下の小物あるいは師物用Fo-B-R系永久磁石材料が変配されてきた。

かかる用途の永久雄石材料を製造するには、成 形焼結した小物あるいは極薄物の焼結磁石体を、 その表面の凹凸や歪みを除去するため、あるいは

因しており、研摩された焼結磁石表面を、KEFF効果を用いた光学類徴鏡で、磁区の反転機構を詳細に調べると、磁石体表面の磁化反転が磁石体内部の保磁力の1/2 以下の非常に低い磁界で起り、焼結磁石体の加工された表面第1層の結晶群の保磁力が低い理由は、高保磁力を出現するために必要な吸適の体心立方晶構造を有する金属相(以下、体心立方相という)が存在しないためであることを知見した。

発明者が始めて発見した高保健力を出現させる体心立方相を、加工された焼結既石体表面の結晶群上に、最適の摩みでかつ特殊な体心立方相機造を有する粒界相として設けることは、通常の方法では容易ではないが、厚み15km以下のNu. Pr. Dr. hb. 15の分とも1種を主成分とする関係を形成し、その後真空あるいは不活性雰囲気中で特定の熱処理を施すことにより、皮焼結体の破研削加工面の保健力の低い結晶粒からなる変質圏及び格子欠陥を、前記薄膜圏と変質圏との拡致反応で改質圏となし、Fo-B-R系水久曜石材料の

表面酸化暦を除去するため、さらには磁気回路に 組込むために、磁石体の全面あるいは所要表面を 切削加工する必要があり、加工には外周刃切断機。 内周刃切断機。表面研削機。センタレスグライン ダー、ラッピングマシン等が使用される。

しかしながら、上記装度にてFe-B-R系永久 磁石材料 (15.5Na 7.5B77Fe)を研削加工すると、 例えば、摩み20mmより 1mm以下の製品厚みに加工 すると、第1図の曲線 bに示す如く、各磁気特性 が劣化する関題があった。

#### 発明の目的

この発明は、希土類・ポロン・鉄を主成分とする新規な永久磁石材料において、特に小物あるいは極薄物用の焼結磁石体の切削加工に伴なう磁気特性の劣化を防止した永久磁石材料及びその製造方法を目的としている。

#### 発明の構成と効果

発明者らは、Fa-B-R系永久磁石材料の保磁力について種々検討した結果、前記磁石体の保磁力の大小は、結晶並内よりも粒界構造の差異に基

保磁力並びに減磁曲線の角型性を、改善向上させ 得ることを知見し、この発明を完成したものであ る。

すなわち、この発明は、

R (RはNa, Pr, Dr, Ha, Taのうち少なくとも1種あるいはさらに、La, Ca, Sm, Ca, Er, Eu, Ta, Yb, Ju, Yのうち少なくとも1種からなる)
12%~20原子%、

日 4原子%~20原子%、

Fe 65原子%~81原子%を主成分とし、主相が正方品相からなる焼結磁石体の被研解加工面に、 R 一つ酸圏(R ーはNa. Pr. Dr. Na. Tr. のうち少なくとも 1 種)を被替して、該被研解加工面に改 質暦を有することを特徴とする永久磁石材料である。

さらに、前記の主相が正方品相からなる焼結磁石体の被研削加工面に、R 一部映图(R 14 ku). R, D, H, Thのうち少なくとも1種)を被替し、さらに典空あるいは不活性雰囲気中で、400 で~900 で、5 分~3 時間の熱処理を施して、該被研

#### 特開昭62-74048 (3)

財加工面の加工変質器を改質圏となしたことを特徴とする永久組石材料の製造方法である。

また、この発明の永久磁石材料は、平均結晶粒径が 1~80点の範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で 1%~50%の非磁性相(酸化物相を除く)を含むことを特徴とする。

したがって、この発明は、RとしてNiあるいはさらにPrを中心とする資理的に豊富な軽希土類を主に用い、Fo、B。R。を主成分とすることにより、20MGOu以上の極めて高いエネルギー積並びに、高残留磁束密度、高保磁力を有し、かつ研開加工による磁気特性の劣化を防止したFo-B-R系永久磁石材料を安価に得ることができる。

すなわち、この発明により、Fe-B-R系永久 磁石材料(15.5Na 7.5B77Fe)の研削加工におい て、例えば、被研削加工面にNa感替爾を設けて変 質園を改質窟にすることにより、厚み20mmより 1 m以下の製品厚みに加工しても、第1図の曲線 a に示す如く、Na感替履を設けない比較例(曲線 b) に対して、各磁気特性が改善され、研削加工に伴 なう磁石特性の劣化を防止する効果がある。

この発明において、焼結脱石体の被研削加工表面に、R\*(R\*はNb, Pr, Dr, Nb, Tbのうち少なくとも1種)を主成分とする辞説圏を被替させるには、真空意勢、イオンスパッタリング、

イオンプレーティング、イオン慈智辞設形成法 (IVD)、プラズマ庶智課設形成法(EVD)等の辞 設形成方法が適宜選定利用できる。また、解設圏 の厚みは、15点を越えると核感智圏の剝離あるい は機械的強度の低下を招来して好ましくなく、15 に以下の厚みとする。

また、この発明において、厚み15点以下のNat. Pr. Da. Ha. Taのうち少なくとも1種を主成分とする疎設圏を形成し、その後真空あるいは不活性雰囲気中で熱処理を施すが、熱処理条件は、真空あるいは不活性雰囲気中。400 で~900 で、5 分~3 時間の熱処理を、少なくとも1回施す必要があり、熱処理により前記辞膜圏と変質圏との拡散反応で改質圏となる。しかし、400で未満では、

界面での拡散反応が不十分で、上記効果が得られず、また、 900でを越えると超誤器が酸化しやすく、最石特性改善効果がなくなるため好ましくなく、加熱時間も 5分未満では、界面での拡散反応が不十分で、磁石特性の改善効果が少なく、また、3 時間を越えると、輝暖圏の酸化により磁石特性の改善効果が得られないため好ましくない。

また、前配熱処理は、薄膜形成後に少なくとも 1回施すことにより、所要の効果を得ることができるが、必要に応じて多段熱処理とするのもよい。 永久磁石の成分限定理由

この発明の永久樹石に用いる希土類元素尺は、 相成の12原子%~20原子%を占めるが、Na. Pr. Dv. Na. Taのうち少なくとも1種、あるいはさら に、La. Ca. Sm. Ca. Er. Eu. Ta. Yb. Lu. Yの うち少なくとも1種を含むものが好ましい。

また、通常尺のうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタル、ジンム等)を入手上の便宜等の理由により用いることができる。

なお、この尺は純希土類元素でなくてもよく、 工衆上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を 含有するものでも巻支えない。

Rは、新規な上記系永久銀石材料における、必須元素であって、12原子%未満では、結晶構造がα一鉄と岡一構造の立方晶組織が析出するため、高級気特性、特に高保磁力が得られず、20原子%を越えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留最東密度(Br)が低下して、すぐれた特性の永久路石が得られない。よって、希土類元素は、12原子%~20原子%の範囲とする。

Bは、この発明による永久雄石材料における、必須元素であって、4原子光未満では、数面体ぬ 遠が主相となり、高い保磁力(iHc)は得られず、20原子光を越えると、8リッチな非磁性相が多くなり、残留磁策密度 (Br)が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは、4原子%~20原子%の範囲とする。

Fe は、新規な上記系永久磁石において、必須元素であり、65原子光未満では残留磁束密度(Br)

#### 特開昭 62-74048 (4)

が低下し、81原子%を越えると、高い保健力が呼られないので、Fe は65原子%~81原子%の含有とする。

また、この発明による永久雄石材料において、Feの一部をGで置換することは、符られる磁石の磁気特性を扱うことなく、温度特性を改善することができるが、G型換量がFeの20%を越えると、逆に磁気特性が劣化するため、好ましくない。Gの原子比率がFeとGの合計量で 5%~15%の場合は、(Br)は置換しない場合に比較して増加するため、直磁束密度を得るためには好ましい。

また、この発明による永久磁石は、R. B. Feの他、工衆的生産上不可避的不純物の存在を許容できるが、Bの一部を 4.0原子%以下のC、 3.5原子%以下のP、 2.5原子%以下のS、 3.5原子%以下のCのうち少なくとも 1個、合計量で 4.0原子%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

また、下記域加元素のうち少なくとも 1種は、 R-B-Fe系永久出石に対してその保ಟ力、城田

型することにより磁気的異方性磁石が得られ、また、無磁界中でプレス成型することにより、磁気 的等方性磁石を得ることができる。

この発明による永久雄石は、

保組力iHc ≥ 1 kO<sub>a</sub>、残留磁束密度Br> 4 kG、 を示し、最大エネルギー積(BH)max は、好ましい 相成範囲では、(BH)max ≥20HGO<sub>a</sub>を示し、最大値 は25HGOa以上に達する。

また、この発明永久磁石用合金粉末のRの主成分がその50%以上を地及びPrを主とする軽希土類金風が占める場合で、R12原子%~15原子%、B6原子%~9原子%、Fa78原子%~80原子%、の組成範囲のとき、(BH)max 35HGDa以上のすぐれた磁気特性を示し、特に軽希土知金風が地の場合には、その最大歯が42HGDa以上に達する。

#### 実 庞 例

#### 実施例1

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、フェロボロン合金、純度99.7%以上のNJを使用し、これらを配合核高周波溶解し、その後水冷鋼鋳型に鋳

曲線の角型性を改善あるいは製造性の改善、低酶 格化に効果があるため版加することができる。

9.5原子%以下のAI、 4.5原子%以下のTi.

9.5原子%以下のV 、 8.5原子%以下のCr、

8.0原子%以下のHn、 5.0原子%以下のBi、

9.5原子%以下のND、 9.5原子%以下のTa、

9.5原子%以下のNo、 9.5原子%以下のN 、

2.5原子%以下のSb、 7 原子%以下のGe、

3.5原子%以下のSn、 5.5原子%以下のZr、

9.0原子%以下のNi、 9.0原子%以下のSi、

1.1原子%以下のZn、 5.5原子%以下のHf、

のうち少なくとも 1種を認加含有、但し、 2種以上含有する場合は、その最大含有量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子%以下の含有させることにより、永久砥石の商保磁力化が可能になる。

結晶相は主相が正方晶であることが、微細で均一な合金的末より、すぐれた磁気特性を有する焼結永久磁石を作製するのに不可欠である。

また、この発明の永久磁石は、磁傷中プレス成

造し、15Na11B74Foなる組成の鋳塊を得た。

その後このインゴットを、スタンプミルにより 祖助砕し、次にボールミルにより微粉砕し、平均 粒度 3.0㎞の微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、20 kQsの磁界中で 配向し、磁界に平行方向に、 1.5 t公の圧力で成 形した。

得られた成形体を、1100℃、 1時間、47雰囲気中、の条件で焼結し、長さ20mm×幅10mm×厚み10mm寸法の焼結体を得た。

そして焼結体より、磁石の配向方向に重直な方向を面内に含むように、反さ20mm×幅 5mm×解み 0.15 mm寸法の試験片に切出し、さらに同方向に研除して、厚みを減少させて、設面を有する 100 mm paの薄板試験片を得た。

**真空度 5×10-\*Torrの真空容器に、まず、上記** 神板試験片を陰極、シャッタ板を陽極として、 該験片面をプレスパッタで清浄化したのち、 該職 板試験片を隔極として装入配置し、 市金属を監極 ターケット材として、 3時間のスパッタリングを

特開昭62-74048(5)

施し、試験片両面に約 3点原みのTapp図面を被替させた。

さらに真空中で、 630℃、 1時間の熱処理を施 して、被研削加工面に16額膜窟を形成したこの発 明による永久磁石(本発明1)を作製した。

また、上配の薄板試験片に15薄膜圏を設けることなく直ちに同条件の熱処理施した比較永久職石 (比較例2)を作製した。

さらに、上記の頭板試験片にTapp設置を取けた のち、熱処理を施さない比較永久磁石(比較例3) を作製した。

得られた各永久駐石材料のBr. iHc 及び(BH)BaX値を、振動試料型磁力計(VSM)を用いて開回路で測定し、測定結果を第1表に示し、また、測定したI-Hループを第2図に示す。 変施例2

実施例1の焼結体より、磁石の配向方向に垂直な方向を面内に含むように、長さ20mm×幅 5mm× 解み 0.15 mm寸法の試験片に切出し、さらに向方向に研座して、厚みを減少させて、銭面を有する

また、測定した」―Hループを第3回に示す。 実施例3

変絶例1の競結体より、磁石の配向方向に平行な方向が固と垂直になるように、長さ20mm×幅5 mm×甲み 0.15 mm寸法の試験片に切出し、さらに同方向に研摩して、序みを減少させて、検団を有する 100μm 厚みの領板試験片を得た。

また、同様にプレスパッタしたのち、真空度 5 ×10-8 Torrの真空容器に、上記簿板試験片を隔極 として装入配配し、地金既を陰極ターゲット材と して、 3時間のスパッタリングを施し、試験片両 100㎞厚みの薄板試験片を得た。

**東空度 5×10<sup>-1</sup> Torrの真空容器に、まず、上記** 辞板試験片を陰極、シャッタ板を陽極として、該 試験片面をプレスパッタで清浄化したのち、該尋 板試験片を陽極として装入配置し、10金属を陰極 ターゲット材として、 3時間のスパッタリングを 施し、試験片面面に約 3μm Pみの10 辞膜器を被替させた。

さらに真空中で、 630℃、 1時間の熱処理を施 して、被研削加工団に飞線膜圏を形成したこの発 明による永久磁石(本発明4)を作製した。

また、上記の薄板試験片にTa薄膜層を設けることなく直ちに関条件の熱処理施した比較永久砥石 (比較例5)を作製した。

さらに、上記の薄板試験片に心薄膜層を設けた のち、熱処理を施さない比較永久磁石(比較例6) を作製した。

得られた各永久磁石材料のBr, iHc 及び (BH)max値を、振動試料型磁力計(VSH)を用 いて開回路で測定し、測定結果を第2表に示し、

面に約3点原みの地球競響を被替させた。さらに 真空中で、630で、1時間の熱処理を施して、被 研削加工面に地球鎮圏を形成したこの発明による 永久磁石を作製した(本発明8)。

また、上記の薄板試験片に薄膜圏を設けることなく直ちに同条件の熱処理施した比較永久磁石・(比較例9)を作製した。

得られた各永久磁石材料のBr。 iHc 及び ( BH)max函を、援助試料型磁力計 (VSM) を用い て開回路で測定し、測定結果を第3表に示す。

・以下余白

## 特開昭62-74048 (8)

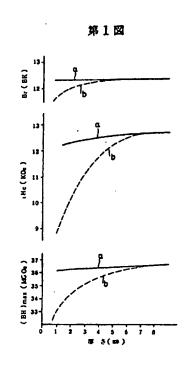
勝り表 | 密度 4元 is Br (BH)max i HC 0-3 (kG) (kG) HGO。 kO。 本発明1 7.39 11.6 11.0 24.2 10.5 比較例2 7.39 11.6 10.3 15.8 6.3 比較例3 7.39 11.6 10.2 13.0 5.6

		第	2表			_
	密度	4π Is	Br	(BH)max	IHC	1
	94	(kG)	(kG)	HEO	kQ <sub>e</sub>	j
本発明4	7.39	11.6	11.3	25.4	10.3	]
比較例5	7.39	11.6	11.2	9.3	7.4	1
比較例6	7.39	11.6	11.2	6.8	3.7	ı

第3妻							
	密度	4π IS	Br	(BH) Bax	iHc		
	96	(kG)	(kG)	HGO⊎	kQa_		
本発明7	7.39	11.6	11.0	22.2	9.4		
本発明8	7.39	11.6	10.8	20.1	8.0		
计10例9	7.39	11.6	10.1	15.4	6.2		

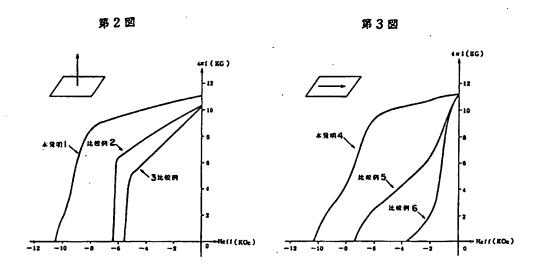
4. 図面の簡単な説明 第1図は永久雄石材料試験片序みとBr. iHc及び(BH)maxとの関係を示すグラフである。第2図と第3図は永久磁石材料の1-Hループ図である。

> 出願人 住友特殊金属株式会社 代理人 押 田 良 久 完好



**-270-**

## ・特別昭62~74048 (7)



第1頁の統き

⑤Int,Cl.\* 識別記号

庁内整理番号

H 01 F 1/08

7354-5E

砂発明者 松 浦

大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会 社山崎製作所内